

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА**
Кафедра органической химии

Л.С.ЯКИМОВА

**МЕТОД УФ-СПЕКТРОСКОПИИ И ЕГО
ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ И
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

Казань-2015

*Принято на заседании кафедры органической химии
Протокол № 16 от 10.04.2015*

Рецензенты:

доктор химических наук,
профессор, заведующий кафедрой органической химии **И.С. Антипин**
кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии КФУ **М.А. Казымова**

Якимова Л.С.

**Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и
физической химии / Л.С. Якимова** – Казань: Казан. ун-т, 2015. –
19 с.

В учебно-методическом пособии изложены основные положения теории электронной спектроскопии поглощения органических соединений, а также применение данного метода для анализа структуры органических соединений, исследования процессов комплексообразования: определять состав комплексных соединений, константы устойчивости комплексных соединений. Пособие предназначено, в первую очередь, для магистров, обучающихся по направлению «Химия супрамолекулярных нано- и биосистем».

© Якимова Л.С., 2015

© Казанский университет, 2015

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1.1. Классификация молекулярных орбиталей и электронных переходов

УФ-спектроскопию (точнее, спектроскопию в УФ и видимой областях электромагнитного спектра) называют электронной спектроскопией, так как этим физическим методом изучают электронную структуру молекул и связь ее с типом первичной (химической) структуры, стереохимические особенности сопряженных систем; она является также важным аналитическим методом, широко используемым для определения концентраций, получения количественных характеристик кислотно-основных, таутомерных равновесий, кинетического контроля реакций, обнаружения и характеристики интермедиатов в темновых и фотохимических процессах, при изучении явлений сольватации и т.п.

Этот метод связан с возмущением молекулярно-орбитальной структуры соединений, под которой следует понимать энергию, симметрию, локализацию (делокализацию) занятых и свободных орбиталей молекул. Особенно важны так называемые граничные молекулярные орбитали - ВЗМО (верхняя занятая молекулярная орбиталь) и НСМО (нижняя свободная молекулярная орбиталь) - и ближайшие к ним по энергии, которые главным образом и затрагиваются в процессах электронных переходов, происходящих под действием ультрафиолетового и видимого света.

Молекулярные орбитали (МО) могут быть строго охарактеризованы по симметрии в соответствии с принадлежностью исследуемой системы к той или иной точечной группе симметрии, но для практических целей часто бывает достаточно "приближенной" классификации орбиталей, связанной с симметрией перекрывания атомных или фрагментных орбиталей при образовании МО. В рамках такой классификации мы используем понятия σ - и π -орбиталей, а также n -орбиталей (орбитали неподеленных электронных пар, НЭП). На приведенной ниже схеме показана типичная энергетическая последовательность молекулярных орбиталей и возможные электронные переходы между ними, которые происходят (или могут происходить) между ними под воздействием поглощения энергии электромагнитного излучения в УФ и видимой области. В основном (невозбужденном) состоянии молекулы все электроны попарно занимают низко расположенные МО, а при возбуждении переходят с орбиталей основного состояния на орбитали с

более высокими энергиями (последние помечены на схеме звездочками), что обуславливает возникновение возбуждённых состояний.

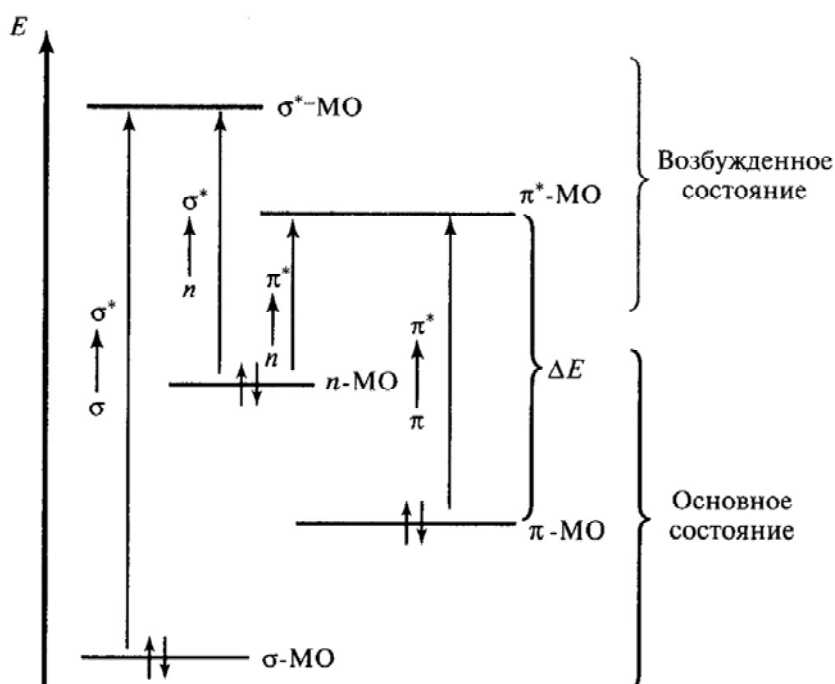


Рис.1. Схема молекулярных орбиталей органических соединений и электронных переходов между ними

Энергия электронных переходов составляет 120-1198 кДж/моль (1.77-6.2 эВ), что соответствует $\lambda=100$ -800 нм или $\lambda=16000$ -50000 см^{-1} . В органических соединениях, не содержащих n и π -электронов, единственными возможными переходами являются $\sigma \rightarrow \sigma^*$, которым соответствует поглощение коротких длин волн (<200 нм). Измерения в этой области требует применения вакуумных спектрометров, потому что в этом диапазоне имеет также полосы поглощения воздух; большинство же стандартных спектрометров измеряют поглощение в области 200-800 нм, где проявляются главным образом $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы. Если вещество бесцветное, то оно поглощает излучение в УФ области спектра, если же окрашено – в видимой части спектра. Электронные спектры обычно состоят из двух-трех широких полос в виде непрерывной кривой; уширенный характер полос обусловлен тем, что каждый электронный уровень сопровождается многочисленными колебательными и вращательными подуровнями, которые тоже «возмущаются» в процессе электронных переходов. Иногда, особенно при регистрации спектров в газовой фазе, тонкая колебательная структура проявляется отчетливо, как это показано ниже на примере электронного спектра бензола:

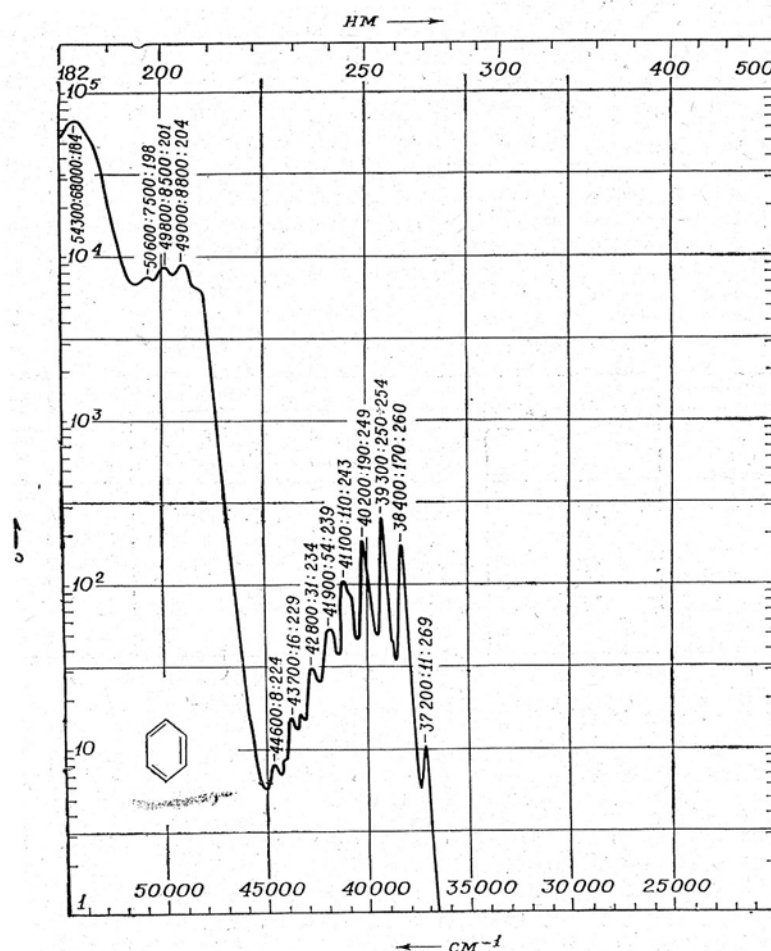


Рис.2. Электронный спектр бензола

Из рисунка видно, что УФ-спектр представляет собой графическую зависимость интенсивности поглощения (пропускания или оптической плотности) от длины волны или частоты воздействующего излучения. Когда луч естественного света проходит через вещество (как правило, раствор вещества в подходящем растворителе), то излучение определённой длины поглощается, в то время как остальная его часть «проходит» исследуемую систему без изменения своих характеристик. Количественно поглощение света описывается законом Бугера-Ламберта-Бера (формулировка закона и используемых при этом терминов описаны ниже). Суждения о структуре вещества и ее изменении делают на основе совместного анализа положения полос поглощения и их интенсивности.

1.2. Хромофоры

Большой экспериментальный материал показывает, что появление поглощения в области 200-800 нм связано с наличием в органических молекулах сопряженных кратных связей или (и) гетероатомов с неподеленными парами электронов по соседству с ненасыщенными

фрагментами. Группы атомов, вызывающие поглощение в УФ и видимой областях спектра, принято называть **хромофорами**. Каждому типу хромофоров (диены, еноны, производные бензола, гетероароматические соединения и т.д.) присущи свои спектральные характеристики. Например, бензол имеет полосы поглощения при 255, 204 и 184 нм, увеличивающиеся по интенсивности при переходе к более коротким волнам.

Классические донорные заместители (OR, NR₂ и т.п.) смещают максимумы поглощения в сторону длинных волн, что может быть объяснено повышением уровней занятых МО за счет р,π-сопряжения свободной электронной пары гетероатома с π-электронной системой (при малом изменении энергии нижних свободных МО).

Полезную информацию о деталях строения поглощающей системы дает и анализ характеристик интенсивности в максимумах поглощения хромофоров. Так, для соединений с сопряженными связями характерны интенсивные полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} > 224$ нм и $\lg \epsilon \geq 4$. Полосы поглощения низкой интенсивности ($\lg \epsilon \leq 2$) относятся к группам, для которых характерны $n \rightarrow \pi^*$ -переходы (C=O, C=S, C=N, N=N, NO₂, NO); они обычно наблюдаются в области $\lambda_{\text{макс}} \geq 270$ -290 нм. Классификации электронных переходов часто помогает регистрация спектров вещества в растворителях разной полярности – с увеличением полярности растворителя, характеризуемой функцией Кирквуда ($\epsilon - 1/2\epsilon + 1$), полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов смещаются bathochromно из-за большей стабилизации более полярных возбужденных состояний в сравнении с основными; полярные же протонодонорные растворители вызывают синий сдвиг $n \rightarrow \pi^*$ переходов из-за большей стабилизации основного состояния за счет образования комплексов с водородными связями.

При обсуждении изменений в электронных спектрах на эмпирическом уровне часто используют следующие термины:

Батохромный (красный) сдвиг – сдвиг полосы поглощения основного хромофора в сторону более длинных волн.

Гипсохромный (синий) сдвиг – сдвиг полосы поглощения в сторону более коротких волн.

Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения.

Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения.

Для наглядности это представлено на рисунке 3:

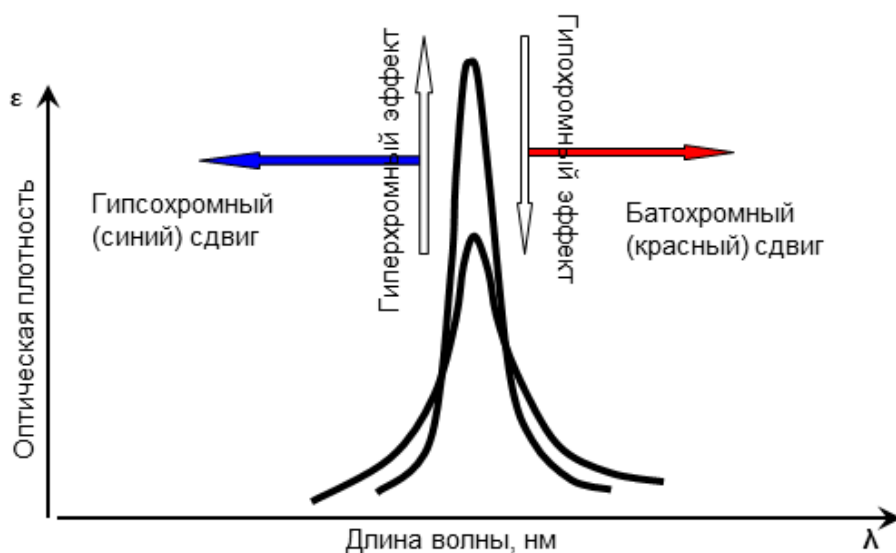


Рис. 3. Разные виды смещения полосы поглощения и изменения её интенсивности в электронном спектре

1.3. Правила отбора

Активно проявляют себя в электронных спектрах, т.е. дают полосы поглощения, лишь те электронные переходы, которые удовлетворяют определенным правилам. Эти правила (их называют **правилами отбора**) заключаются в следующем:

1. **Правило отбора по симметрии**: разрешены лишь те электронные переходы, в ходе которых меняется матричный элемент чисто электронного перехода, что в свою очередь зависит от симметрии участвующих в переходе МО (молекулярная орбиталь) и составляющих оператора дипольного момента.

2. **Правило отбора по локальной симметрии** (приближенные, упрощенные оценки): разрешены переходы между орбиталями такой симметрии, которые могут перекрываться в пространстве (например, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $l_\pi \rightarrow \pi^*$ переходы с параллельными или близкими к этому осями электронных облаков занятых и вакантных МО); если орбитали ортогональны, то переходы между ними запрещены (например, $n \rightarrow \pi^*$ в соединениях с группами C=O, C=S, C=N, NO).

3. **Правило отбора по спину**: запрещены переходы с изменением спина электрона. Так как основное состояние (S_0) большинства органических молекул является синглетным (все электроны спарены), то разрешенными являются ($S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ и т.п.) переходы, а синглет-триплетные ($S_0 \rightarrow T_1$) запрещены.

4. Правило отбора **по числу возбужденных электронов**: запрещены переходы, при которых происходит возбуждение более чем одного электрона.

2. ПОГЛОЩЕНИЕ. ЗАКОН БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА

Закон Бугера-Ламберта-Бера связывает интенсивности падающего и прошедшего через вещество света (I_0 и I соответственно) с концентрацией раствора поглощающего вещества (c , моль/литр), толщиной поглощающего слоя – размером кюветы (l , см) и молярным показателем поглощения исследуемого вещества (ϵ - численно характеризует поглощение раствора единичной концентрации в кювете единичной длины), рис. 4.

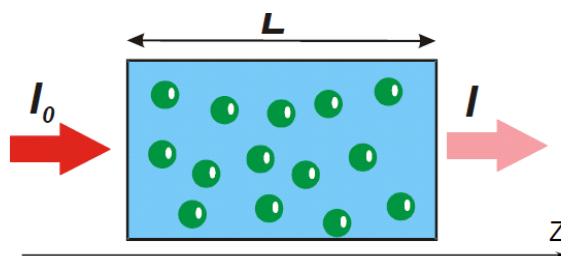


Рис.4. Связь интенсивности поглощения света со строением вещества и его концентрацией

Для монохроматического света с длиной волны λ

$$\lg(I_0/I_\lambda) = \epsilon c l$$
$$\lg(I_0/I_\lambda) = D \text{ (или } A),$$

где D (или A) – поглощение, или оптическая плотность. Наиболее распространенная формула

$$D = \epsilon c l$$

Выполнимость закона Бугера-Ламберта-Бера **необходимо всегда проверять** перед началом экспериментальной работы построением калибровочного графика (рис. 5):

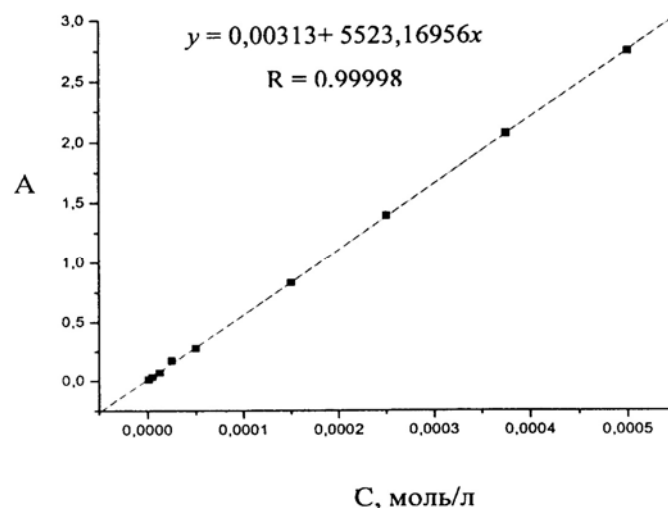


Рис. 5. Калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации

Если закон Бугера-Ламберта-Бера не выполняется, необходимо принимать соответствующие меры (например, экстраполировать экспериментально найденные зависимости $\varepsilon = f(c)$ к $c=0$).

3. ПРИМЕНЕНИЕ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

1. Идентификация органических соединений, содержащих хромофорные группировки - доказательство наличия в исследуемом веществе группировок-хромофоров – сопряженной диеновой, полиеновой и ароматической систем, а также карбонильной группы и нитрогруппы или их отсутствия; в простейших случаях, возможность определения типа хромофора, длины цепи сопряжения, числа алкильных групп при хромофоре. При сравнении спектра неизвестного соединения с известным идентичность спектров указывает на идентичность структур хромофоров.

2. Исследование деталей строения, используя величины коэффициента молярной экстинкции и длины волны в максимуме полосы поглощения. Полосы поглощения низкой интенсивности ($\lg \varepsilon \leq 2$) относятся к группам, имеющим $n \rightarrow \pi^*$ -переходы ($C=O$, $C=S$, $C=N$, $N=N$, NO_2 , NO). Полосы поглощения в области 250–300 нм с $\lg \varepsilon = 2-3$ могут быть связаны с соединениями ароматического ряда, типа производных бензола, и в большинстве своем имеют колебательную структуру. Интенсивные полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} > 224$ нм и $\lg \varepsilon \geq 4$ характеризуют соединения с сопряженными связями. Относительное расположение хромофорных групп у кратных связей влияет на спектры поглощения, что позволяет

различить *цис*- и *транс*-изомеры. Длинноволновая полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода *транс*-изомера смещена bathochromно и имеет большую интенсивность по сравнению с *цис*-изомером.

3. Количественный анализ, включая контроль за ходом реакций и определение примесей в образце органического вещества, исследования процессов комплексообразования (определение состава комплексных соединений, константы устойчивости комплексных соединений). Обязательное условие для проведения количественного определения вещества спектрофотометрическим методом: в интервале возможных концентраций поглощение должно подчиняться основному закону светопоглощения. Определение концентрации вещества в анализируемом растворе проводят:

- 1) по молярному или удельному коэффициентам поглощения;
- 2) по калибровочному графику.

4. АППАРАТУРА ДЛЯ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Современный спектрофотометр состоит из следующих частей (рис. 6):

1. Источник излучения.
2. Монохроматор.
3. Фотометр.
4. Кюветное отделение.
5. Приёмник.

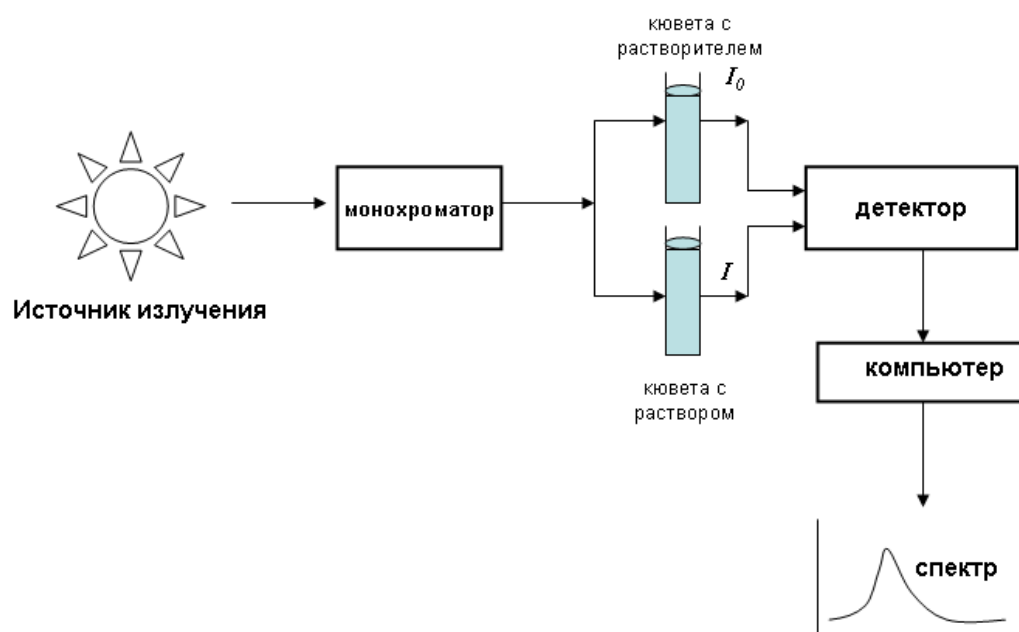


Рис. 6. Принципиальная схема оптического спектрофотометра

Источником излучения обычно служит водородная (дейтериевая) лампа в УФ-области и лампа накаливания с вольфрамовой нитью в видимой области (в качестве источников используются также вольфрам-галогеновые лампы, импульсные источники и др.). В спектрофотометре Shimadzu UV3600 используются дейтериевая и галогеновая лампы. Чтобы сфокусировать свет на входную щель монохроматора, используют поворачивающееся зеркало.

Монохроматор – устройство, необходимое для выделения света с нужной длиной волны (обычно призма или дифракционная решётка). Материал призмы должен быть различным для отдельных областей спектра: CaF_2 или LiF для области вакуумного УФ, кварц для ближней и средней УФ области и стекло для видимой области.

С помощью фотометра монохроматический свет делится на два одинаковых пучка, один из которых направляется на кювету с раствором вещества, а другой – на кювету сравнения (обычно чистый растворитель).

Кювета изготавливается из прозрачного в исследуемой области материала. Чаще используется кварцевая кювета.

В качестве приёмников излучения используются вакуумные фотоэлементы и фотоэлектронные умножители (ФЭУ), а также твердотельные фотоэлементы и пластинки.

Компьютер используется для автоматизации эксперимента и обработки результатов измерений.

4.1. Спектрофотометр Shimadzu UV-3600

Этот прибор предназначен для проведения спектральных исследований в чрезвычайно широкой области спектра: УФ, видимом и ближнем ИК-диапазоне. В спектрофотометре UV-3600 используются три детектора: ФЭУ и полупроводниковые на InGaAs и PbS . Использование эффективного двойного монохроматора обеспечивает высокую чувствительность схемы измерения и крайне низкий уровень рассеянного излучения (0,00005% при 340 нм) при высоком разрешении (0,1 нм).

Удобное программное обеспечение UVProbe дает возможность работать в следующих режимах:- спектральный - регистрация поглощения, пропускания или отражения, сканирование по длине волны с возможностью последующей обработки спектра (определение положения максимумов и минимумов, арифметические операции, расчет площади,

сглаживание, обратные величины, логарифмирование, производная с 1 до 4 порядка);- фотометрический (количественный) - измерение на одной или нескольких (до 3) выбранных длинах волн, построение градуировочной кривой методом К-фактора, одноточечным или многоточечным;- кинетический - регистрация изменения измеряемой величины во времени;- генератор отчетов - свободное или по шаблону размещение материала (спектры, таблицы, комментарии и др.).

Конструкция кюветного отделения позволяет устанавливать различные дополнительные приставки:- многокюветные держатели, в том числе держатели микрокювет (от 50 мкл) и держатели кювет с увеличенной длиной оптического пути (до 100 мм), с ручной или автоматической сменой образцов;- проточные системы с автоматическим заполнением и промывкой кюветы;- автодозатор (до 100 образцов);- интегрирующие сферы;- многоцелевая приставка для крупногабаритных (диаметр до 305 мм, толщина до 50 мм) образцов;- приставки зеркального отражения с различными углами падения (5, 12, 30, 45) для измерения отражательной способности поверхностей твердых образцов;- поляризаторы.

Диапазон длин волн 185-3300 нм и широкий ряд опциональных принадлежностей, таких как выносное кюветное отделение больших размеров, держатели кювет (для различных типов кювет с разной длиной оптического пути, в том числе супермикро-, микро- и макро-), термостатированные многопозиционные держатели, а также аксессуар для анализа непрозрачных образцов (различные типы приставок на отражение, интегрирующих сфер, поляризаторов), позволяет использовать прибор во многих областях.

4.2. Работа на спектрофотометре Shimadzu UV-3600

1. Включить прибор и компьютер.
2. На «рабочем столе» выбрать ярлык программного обеспечения «UVProbe2.33».
3. В меню Edit выбрать Method. В появившемся окне выставить диапазон снятия спектра:
Start wavelength (не более 1100 нм)
End wavelength (не менее 190 нм)
Длина в окне start wavelength должна быть больше, чем в окне end wavelength.

Выбрать шаг по длине волны Interval (от 0.01 до 5 нм), скорость Scan speed – fast.

4. Нажать Connect. Выполняется настройка прибора.

5. Выполнить коррекцию базовой линии нажатием кнопки Baseline в окне программы. Коррекция проводится при пустых кюветодержателях.

6. По окончании коррекции базовой линии вставить в позицию 2 кюветодержателя кювету с исследуемым раствором. Кювета с растворителем в позиции 1 должна оставаться на протяжении всей работы. Закрыть крышку прибора. Нажать Start. Записываемый спектр будет выводиться в окне программы. По окончании записи появляется окно New Data Set. Нажать Ok. Записанный спектр необходимо сохранить: справа выделить название спектра, затем с помощью команды File → Save as сохранить в формате Data Print Table (*.txt) в выбранной папке. Эти данные могут быть скопированы в программу Excel и построен спектр.

7. Для следующего исследуемого раствора повторить пункт 6.

8. В случае смены диапазона длин волн, необходимо заново прописать базовую линию при пустых кюветодержателях и затем снимать исследуемый образец.

9. По окончании работы нажать Disconnect. Выключить прибор и компьютер.

5. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Методом электронной спектроскопии, в виду его высокой чувствительности, обычно исследуют растворы веществ с концентрацией $\sim 10^{-5} - 10^{-7}$ моль/л. В качестве растворителя органических веществ часто используют этанол, но можно применять и другие растворители, не имеющие собственного поглощения в интересующей исследователя области (циклогексан, хлороформ, дихлометан, сероуглерод и др.).

Практическая работа 1. Определение концентрации неизвестного соединения в растворе.

Выполнение работы:

1) приготовить растворы бензойной кислоты с концентрациями 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$ М в этаноле. Для этого необходимо рассчитать массы навесок бензойной кислоты для соответствующих концентраций по известной формуле: $c = v/V$. Растворить навески в 10 мл этанола.

- 2) зарегистрировать спектр для каждого раствора.
- 3) построить график зависимости интенсивности поглощения при определенной длине волны от концентрации раствора.
- 4) зарегистрировать спектр бензойной кислоты с неизвестной концентрацией и по графику найти концентрацию кислоты в неизвестном образце.

Практическая работа 2. Изучение влияния «полярности» среды на максимум полосы поглощения бензойной кислоты.

Выполнение работы:

- 1) приготовить по 10 мл 10^{-4} М бензойной кислоты в двух неизвестных растворителях.
- 2) записать спектры поглощения данных веществ (в кювету сравнения помещают соответствующий растворитель).

По максимуму спектра поглощения определить, какой растворитель «более полярный». Проанализировать полученные результаты.

Практическая работа 3. Изучение влияния функционализации ароматического кольца на спектры поглощения.

Выполнение работы:

- 1) приготовить растворы бензойной кислоты, п-толуолсульфокислоты, салициловой кислоты, фталевой кислоты с концентрациями 10^{-3} М в воде. Для этого необходимо рассчитать массы навесок кислот по известной формуле: $c = v/V$. Растворить навески в 10 мл воды.
- 2) для каждого раствора записать спектр поглощения. Проанализировать влияние функционализации ароматического кольца на спектры поглощения: как влияет функциональная группа(ы) на смещение и интенсивность полос поглощения относительно бензола.

Практическая работа 4. Исследование комплексообразования с помощью метода УФ-спектроскопии.

Если два компонента смеси взаимодействуют между собой, то в УФ-спектре будет наблюдаться либо смещение полос поглощения относительно исходных компонентов, либо изменение интенсивности поглощения отличное от аддитивной суммы оптических плотностей компонентов.

В первом случае можно утверждать, что между компонентами есть взаимодействие, приводящее к формированию комплекса. На втором случае остановимся подробнее. Поглощение индивидуального соединения не зависит от наличия других соединений, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению.

Таким образом, если при определенной длине волны оптическая плотность смеси компонентов равна сумме оптических плотностей компонентов смеси, то эти два компонента не взаимодействуют между собой и формирования комплекса не наблюдается. В случае же, взаимодействующих между собой компонентов, оптическая плотность смеси не будет равна сумме оптических плотностей компонентов, при той же длине волны:

$$D = \sum \varepsilon_n l c_n$$

Уравнение аддитивности лежит в основе метода анализа многокомпонентных систем.

Для исследования комплексообразования будет исследована система, содержащая макроцикл ((тия)каликс[4]арен или пиллар[n]арен), который выступает в качестве комплексообразователя, благодаря внутренней полости и функциональным группам на верхнем и нижнем ободах, и «гость», в качестве которых могут выступать катионы металлов, различные органические кислоты (карбоновые, дикарбоновые, аминокислоты и др.).

Для выполнения работы необходимо:

1) приготовить 2 раствора (макроцикла и «гостя») в рекомендованных растворителях (дихлорметан, этанол, хлороформ, вода).

Для макроцикла – концентрация раствора составляет $3 \cdot 10^{-5}$, объем 10 мл.

Для «гостя» - концентрация $1 \cdot 10^{-3}$, объем 10 мл.

2) приготовить в кювете смесь компонентов путем добавления в кювету 0.5 мл макроцикла с концентрацией $3 \cdot 10^{-5}$ и 100-кратного избытка «гостя» (по молям). Довести объем раствора до 3 мл используемым растворителем. Записать спектр поглощения смеси компонентов (в кювету сравнения помещают соответствующий растворитель).

3) приготовить в кювете раствор макроцикла: к 0.5 мл макроцикла с концентрацией $3 \cdot 10^{-5}$ довести до объема 3 мл растворителем. Записать спектр поглощения.

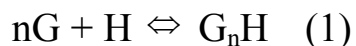
4) приготовить в кювете раствор «гостя»: рассчитанный на втором этапе объем «гостя» с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ довести до объема 3 мл растворителем. Записать спектр поглощения.

5) Для полученных трех спектров найти величины оптической плотности при определенной длине волны (вблизи максимума поглощения). Сравнить величину оптической плотности смеси компонентов и аддитивную величину (сумма плотностей двух компонентов) на

основании спектров компонентов. Сделать вывод о наличии/отсутствии взаимодействия между компонентами и возможности образования комплекса включения.

Практическая работа 5. Определение констант ассоциации $\lg K_{acc}$ и стехиометрии комплексов с помощью электронной спектроскопии.

Равновесие системы «макроцикл/гость» описывается уравнением (1), где H , G , G_nH - обозначает лиганд (макроцикл), «гость» (катионы металлов, органические кислоты, а n – число молекул «гостя», взаимодействующих с одним лигандом.



Константа ассоциации была найдена по уравнению (2)

$$K_{acc} = [G_nH] / [G]^n [H] \quad (2)$$

Для определения стехиометрического коэффициента n комплекса уравнение (2) было преобразовано в уравнение (3).

$$\lg K_{acc} = \lg [G_nH] - n \lg [G] - \lg [H] \quad (3)$$

В спектре поглощения раствора поглощение A при определенной длине волны, соответствующей максимальному поглощению в области переноса заряда, является суммой поглощений компонентов, что выражается уравнением (4).

$$A = A_{G_nH} + A_H \quad (4)$$

где A_{G_nH} и A_H – это поглощения комплекса и лиганда соответственно. Так как закон Бугера – Ламберта – Бэра выполняется для всех компонентов раствора, мы получаем уравнение (5)

$$A_i = c_i \varepsilon_i l \quad (5)$$

где A_i – поглощение i -того компонента раствора, c_i – его молярная концентрация, ε_i – его коэффициент экстинкции, и l – длина поглощающего слоя. Концентрация комплекса $[G_nH]$ в системе рассчитывалась согласно уравнениям (4) и (5).

График зависимости $\lg [G_nH] - \lg [H]$ от $\lg [G]$ (рис.7) представляет прямую линию, наклон которой равняется n . Константа ассоциации рассчитывается с использованием значения точки пересечения (6).

$$b = \lg K_{acc} \quad (6)$$

При определении константы ассоциации и стехиометрии комплексов для каждой системы необходимо проводить три независимых эксперимента.

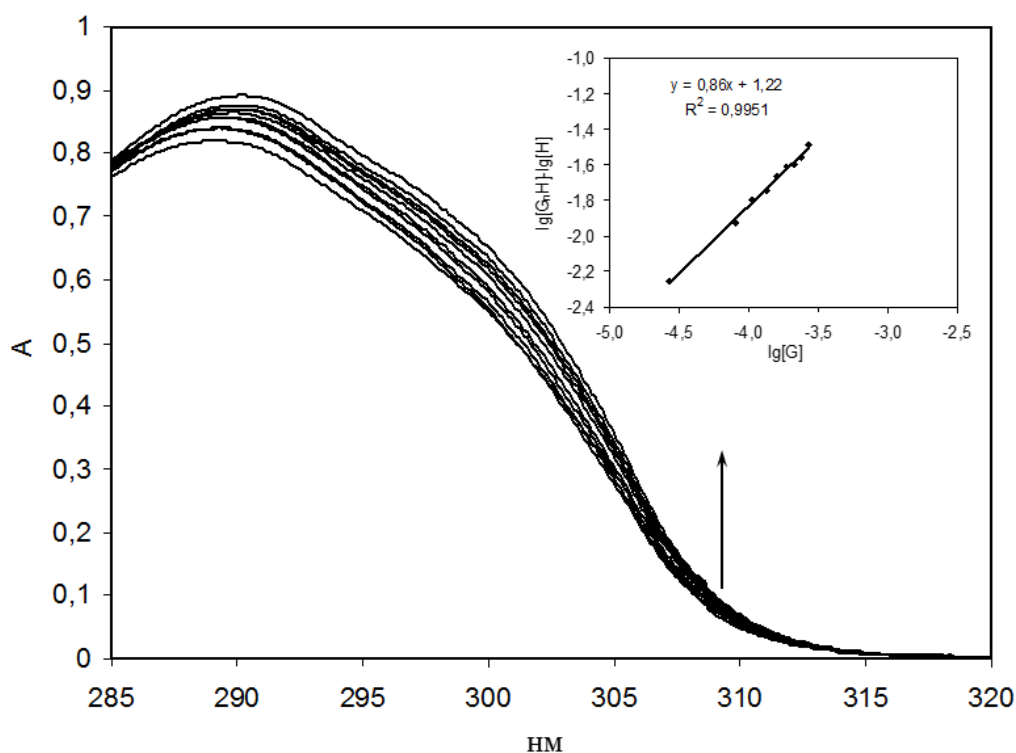


Рис. 7. Кривые титрования макроцикла раствором «гостя». Вставка: график зависимости $\lg [G_nH] - \lg [H]$ от $\lg [G]$

Выполнение работы:

1) приготовить 2 раствора (макроцикла и «гостя») в рекомендованных растворителях.

Для макроцикла – концентрация раствора составляет $3 \cdot 10^{-5}$, объем 10 мл. Для «гостя» - концентрация $1 \cdot 10^{-3}$, объем 10 мл. Записать спектр поглощения макроцикла.

2) Последовательно в кювете к 0.5 мл раствора макроцикла добавлять по 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000 мкл «гостя» и доводить каждый раствор до объема 3 мл. Поочередно записать 10 спектров полученных растворов.

3) Для полученных 11 спектров найти величины оптической плотности при определенной длине волны (вблизи максимума поглощения).

4) Используя вышеприведенные расчеты определить логарифм константы ассоциации, а по величине угла наклона прямой – стехиометрию комплекса.

Структура отчета

1. Дается краткое описание метода (какие вещества можно идентифицировать, хромофоры, типы сдвигов и эффектов, закон Бугера-Ламберта-Бера)

2. Приводится принципиальная схема прибора с обозначением всех основных блоков.
3. Описывается ход работы:
 - Развернутые расчёты навески для приготовления пробы заданной концентрации, последовательного разбавления исходного раствора.
4. Анализ полученных данных.
5. Выводы
6. Приложение – привести полученные спектры.

Отчет оформляется в электронном виде, затем распечатывается.

6. ЛИТЕРАТУРА

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.
2. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. – 590 с.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. «Практическое руководство по фотометрическим методам анализа» 5-е, перераб. изд. - Л.: Химия, 1986. - 432 с.
4. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. – 200 с.
5. Бурилов В.А., Латыпова Л.З., Мостовая О.А., Чмутова Г.А., Якимова Л.С. Современные физико-химические методы исследования в органической химии. - Казань: Казан. ун-т, 2014. - 131 с.

Учебное издание

Якимова Людмила Сергеевна

**Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и
физической химии**

Подписано в печать 16.04.2015.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. .

Тираж экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28